

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ БРОМИДА, МЕТАВАНАДАТА И ВОЛЬФРАМАТА КАЛИЯ

Давлетов С.Р., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Соли щелочных и щелочноземельных металлов широко используются в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока. Для практического применения наибольшее значение имеют индивидуальные вещества, а также эвтектические составы, так как позволяют достичь заданной температуры плавления, обладая при этом высокой удельной энтальпией плавления [1].

Целью изучения трехкомпонентной системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$ явился поиск эвтектического состава, обладающего минимальной температурой плавления и перспективного для использования в качестве электролитов в химических источниках тока.

Система исследована методом дифференциального термического анализа в интервале температур 350...1000 °С [2].

После того как были получены данные об индивидуальных компонентах и двойных системах [3-5], входящих в исследуемую систему, было проведено планирование эксперимента в соответствии с правилами проекционно-термографического метода.

Для исследования был выбран политермический разрез AB (A – 40% KBr + 60% KVO_3 ; B – 40% KBr + 60% K_2WO_4). Пересечением ветвей вторичной и третичной кристаллизации определена проекция тройной эвтектической точки \overline{E} на плоскость разреза AB и соотношение концентраций компонентов KVO_3 и K_2WO_4 в тройной эвтектике.

Исследованием невариантного разреза, соединяющего вершину компонента KVO_3 с проекцией трехкомпонентной эвтектики \overline{E} , определены состав и температура (497 °С) трехкомпонентной эвтектической точки. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена удельная энтальпия плавления эвтектического состава (296,4 кДж/кг).

Выявленный состав может использоваться в качестве расплавляемого электролита для среднетемпературного химического источника тока.

1. Коровин Н.В., Скундин А.М. и др. Химические источники тока: справочник. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.

2. Уэндландт У. Термические методы анализа / пер. с англ. под ред. В. А. Степанова, В. А. Берштейн. М.: Изд-во «Мир», 1978. 526 с.

3. Термические константы веществ: справочник. Таблицы принятых значений: K, Rb, Cs, Fr / под. ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1981. 439 с.

4. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 2: Двойные системы с общим катионом: справочник. М.: Металлургия, 1979. 204 с.

5. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С. и др. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение – 1», 2005. 118 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания СамГТУ, код проекта 1285.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ВОЛЬФРАМА В РАСПЛАВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ NaCl – 2CsCl

Иванов А.Б., Поскряков Д.А., Волкович В.А., Подласова К.О.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В ходе изучения процесса анодного растворения металлического W в расплавах хлоридов щелочных металлов было установлено, что в результате процесса в солевой расплав переходят ионы W в степени окисления 4+. Анодное растворение металлического W проводилось под атмосферой высокочистого Ag, при анодной плотности тока 0,1 А/см², время растворения 10 минут. Затем проводилась регистрация ЭСП. Оксидиметрический анализ замороженных проб, отобранных после регистрации ЭСП показывает, что в большинстве случаев в расплаве присутствовали ионы W (IV). Также наблюдается тенденция к увеличению средней ст. ок. W в расплаве с ростом температуры.

Зарегистрированные спектры представляют собой суперпозицию полос, которые могут быть отнесены к поглощению хлоридных комплексных ионов WCl_6^{2-} и оксихлоридных $\text{W}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$. В работе [1] не исключают возможность образования соединения WOCl_5^{2-} .

Результаты разложения ЭСП показывают, что с повышением температуры максимумы полос поглощения закономерно смещаются в область меньших энергий, а также возрастает коэффициент экстинкции. ЭСП представлены на рисунке.

В литературе нет единого мнения об электронных спектрах поглощения ионов W, образующихся в расплавах хлоридов щелочных металлов. Сравнение полученных спектральных кривых с имеющимися в